

**COMPOSITIONS ADHESIVES RETICULABLES A L'HUMIDITE**

La présente invention concerne une composition réticulable à l'humidité utilisable comme adhésif ou mastic, présentant de grandes facilités d'utilisation et d'excellentes performances de collage.

Art antérieur

Les performances finales du joint de collage, de même que les caractéristiques de mise en œuvre de la colle sur les substrats à assembler par collage, sont les facteurs majeurs dans le choix d'une colle.

Les performances finales de la colle sont par exemple ajustées aux sollicitations mécaniques envisagées pour les substrats ou pièces collés. Les caractéristiques de mise en œuvre d'une colle sont également essentielles pour sa facilité d'utilisation.

Parmi les caractéristiques de mise en œuvre d'une colle, on peut citer :

- la pégosité (ou tack), qui correspond à la force initiale d'adhésion, après dépose de la colle sur l'un ou les deux substrats à assembler, et mise en contact des deux substrats ;

- le temps ouvert maximum, qui est l'intervalle de temps après lequel une couche d'adhésif appliquée sur un substrat perd sa capacité à fixer par collage ledit substrat à un autre substrat.

Pour un grand nombre d'utilisations, un temps ouvert maximum long, est particulièrement avantageux, par exemple pour des applications manuelles, des collages de grandes pièces ou des pièces compliquées, car il facilite le positionnement des pièces et éventuellement leur repositionnement tout en garantissant également l'optimum des performances adhésives. De manière analogue, une pégosité (ou tack) suffisamment élevée peut souvent éviter le recours à des moyens de serrage auxiliaires.

Une autre caractéristique des colles qui devient de plus en plus importante est l'aspect environnemental. Par exemple, pour les colles dites de contact, on a d'abord utilisé des colles solvantées de composition élastomérique, telles que par exemple les colles néoprène. Les réglementations nationales, européennes et internationales imposent aujourd'hui une réduction des émissions de solvant. De ce fait, la présence de solvants organiques est aujourd'hui un inconvénient majeur. Pour éviter cet inconvénient, il a été proposé des adhésifs thermofusibles dits « hot melt » qui sont efficaces, mais impliquent un chauffage préalable, ce qui présente un désavantage

majeur pour leur application. D'autres essais ont été orientés vers les adhésifs en émulsion aqueuse, mais leurs caractéristiques de mise en œuvre sont médiocres, en particulier l'adhésion est faible, le temps de prise long et, en outre, ils ne sont applicables qu'aux substrats absorbant l'eau.

5 Des travaux ont alors été conduits pour proposer des colles réactives, sans solvant ni eau à éliminer, réticulant à l'humidité à la température ambiante. Parmi les fonctions réactives utilisées, on a d'abord utilisé les colles à fonctionnalités terminales isocyanates (ou dérivées), mais ces colles contiennent des fractions de monomères plus ou moins nocifs qui en outre peuvent se transformer en amines aromatiques sous  
10 l'action de l'humidité. Ces dernières peuvent présenter un caractère toxique dans certains cas.

On a alors ensuite utilisé des polymères à terminaisons réactives silanes dans de nombreuses compositions pour adhésifs ou mastics. Par exemple, la société japonaise Kanegafuchi (souvent dénommée KANEKA) a déposé de nombreux brevets  
15 décrivant des polymères de type polyether ou polyester à terminaisons silanes par exemple FR 2 430 439 et EP 0264 072. Des compositions à base de polymères polyuréthane à terminaisons silanes ont également été proposées notamment dans le brevet US 5,298,572 ou le brevet EP 0 549 627. Cependant, les compositions ainsi décrites ne répondent pas correctement aux critères d'utilisation définis ci-dessus.

20 Plus récemment, le brevet EP 0732 348 a décrit une amélioration des caractéristiques des colles réticulables par l'humidité à température ambiante, par l'addition au polymère réactif à terminaisons silanes de particules d'une poudre amorphe de faible granulométrie, poudre pouvant être constituée de polymères de type acrylate. Ces poudres, insolubles, sont dispersées au sein du polymère réactif.  
25 Cependant, la pégosité de ce type de compositions adhésives est faible, et il est nécessaire de laisser les substrats enduits de colles pendant un temps long avant de les mettre en contact.

Le brevet EP1057866 décrit une composition de polymères silanisés pour des adhésifs de contact présentant un temps ouvert maximum long, mais il faut également  
30 maintenir un certain temps les supports encollés sans contact afin qu'apparaisse un tack suffisant pour le maintien des supports.

### Problème

Il reste donc encore des améliorations à apporter aux compositions de colles réticulables à l'humidité à température ambiante pour d'une part conférer au joint de collage (obtenu après application des compositions adhésives sur le ou les substrats à  
5 assembler et après mise en contact de ces derniers) des performances (notamment des forces finales d'adhésion) qui soient de niveau au moins équivalentes à celles des colles de l'art antérieur, et d'autre part disposer de caractéristiques de mise en oeuvre améliorées.

La demanderesse a trouvé après de nombreuses recherches qu'on pouvait  
10 obtenir des compositions d'adhésifs réticulables à l'humidité à température ambiante avec des polymères à terminaison silanes, dont les propriétés d'application sont améliorées par rapport à l'art antérieur.

Les compositions de l'invention permettent d'atteindre des forces finales d'adhésion d'excellent niveau tout en présentant les caractéristiques de mise en oeuvre  
15 améliorées suivantes : un tack important facilitant le maintien immédiat des deux supports sans moyen de maintien auxiliaire, et des temps ouverts maximums sensiblement supérieurs à ceux observés dans l'art antérieur.

La présente invention a pour objet une composition adhésive obtenue par mélange de :

- 20                   -     100 parties en poids d'au moins un polymère organique (A) comportant des fonctions terminales silanes réactives réticulables à l'humidité, et
- 1 à 70 parties en poids d'au moins un polymère organique (B) exempt de fonctions silanes réactives, qui est miscible à température ambiante  
25 avec le polymère (A), et choisi parmi les polyesters, les polyethers, les polyurethanes, les polyacrylates, les polyéthylènediimines, les polycarbonates, les polyurées ou les polyamides.

Dans le présent texte, toutes les quantités exprimées sous forme de parties sont des quantités en poids, en l'absence d'indications contraires.

30           Le polymère organique (A) est généralement choisi parmi les chaînes polymériques suivantes :

- (1) les homopolymères et copolymères obtenus à partir :

- d'au moins un monomère de type alkyl (méth)acrylate comprenant un radical alkyle ayant un nombre d'atomes de carbone compris entre 1 et 15, de préférence entre 1 et 10 ; et éventuellement

5 - d'autres monomères, comme les dérivés styréniques, les éthers vinyliques, les acides (méth)acryliques ou d'autres dérivés polyinsaturés, ces autres monomères pouvant être utilisés jusqu'à des teneurs de 50% en poids par rapport à l'ensemble des monomères. Ces autres monomères sont par exemple tels que ceux décrits dans le brevet US 4,593,068. La masse moléculaire moyenne de ces polymères est par exemple comprise entre 5000 et 100 000 ;

10 - (2) les polyoxyalkylènes (ou polyéthers) de masses moléculaires comprises entre 500 et 30 000, de préférence entre 3000 et 15 000, et notamment les polyoxyéthylènes et polyoxypropylènes ;

- (3) les polyuréthanes obtenus par condensation d'un polyol (notamment de type polyether et/ou polyester), avec des polyisocyanates. Les masses moléculaires sont  
15 généralement comprises entre 1000 et 30 000.

Par polymères à fonctions terminales silanes réactives réticulables à l'humidité, on entend des polymères comportant au moins un groupe silicié hydrolysable, le groupe silicié hydrolysable étant de préférence un groupe silyle de formule:

20 
$$-\text{Si}(\text{R}_a)\text{X}_{3-a}$$

dans laquelle :

- a est un entier de 0 à 2,
- R est un radical monovalent d'hydrocarbure et
- X est un radical hydrolysable.

25 Des exemples du radical hydrolysable sont le radical hydrure, le radical hydroxy, le radical acyloxy, le radical cétoxime, le radical aminoxy, le radical amide, le radical acide amine, etc., le radical alcoxy étant spécialement préféré.

A titre d'exemple non limitatif de polymères (A) on peut citer :

30 - les copolymères (méth)acryliques tels que ceux décrits dans les brevets US 4,171,914, US 4,910,255, US 6,441,101, US 6,420,492, EP 1 153 942, et le brevet EP 0199445,

- les poly-ethers tels que ceux décrits dans les demandes de brevet ou brevets U.S. Patents 3,971,751, 3,979,384 , 4,323,488, EP 1038901, JP 2002.56458, US 4,618,656,

- les polyurethanes tels que ceux décrits dans les demandes de brevet ou brevets EP 1178069, US 5,298,572, EP 0714925, EP 0770633, EP 0601021 et WO9533784.

Le polymère organique (B) est miscible à température ambiante dans le polymère (A). Par miscible à température ambiante on entend soit une solubilité de (B) dans (A) à 20 °C immédiate, soit une solubilité obtenue après chauffage et refroidissement du mélange, obtenue par mélange de (B) dans (A), ledit mélange étant chauffé à une température adaptée généralement comprise entre la température ambiante et une température de l'ordre de 90 °C.

La miscibilité du polymère (B) dans le polymère (A) peut être totale ou partielle. Par partielle, on entend qu'il peut exister une teneur maximale de (B) dans (A), teneur pouvant varier suivant la nature chimique et la masse molaire de (B) en liaison avec la nature chimique de (A) et sa propre masse molaire. L'homme de l'art peut très simplement définir cette limite par des essais de mélange de polymère (A) avec différents ajouts de polymère (B) et par suivi de la stabilité des mélanges, par exemple, au moyen du test de miscibilité décrit dans la présente demande.

Parmi les polymères (B) utilisables dans la composition adhésive selon l'invention, figurent notamment les polyesters et les polyuréthanes. Sont utilisables plus particulièrement les polyesters à base de polyetherdiol, polyesterdiol, caprolactonediol ou tout autre type de diol ou diacide, et les polyurethanes à base de polyetherdiol, de polyesterdiol ou tout autre type de diol.

Selon une variante préférée de l'invention, le polymère organique (B) est choisi parmi les polyesters, les polyuréthanes, et les polyéthylènediimines.

Le polymère (B) peut être amorphe ou cristallin. Il est de préférence au moins partiellement cristallin. Par partiellement cristallin on entend un polymère dont l'enthalpie de fusion, mesurée par Differential Scanning Calorimetry (DSC), entre - 40 et + 100° C, est comprise entre 10 et 150 milliJoules/mg. La cristallinité du polymère (B) peut aussi être observée au microscope polarisant.

Lorsque, conformément à la variante préférée précédente, le polymère (B) est au moins partiellement cristallin, on choisit avantageusement comme température de mélange de (B) dans le polymère (A) une température supérieure de 10 à 20° C à la température de fusion du polymère (B).

Le polymère (B) a généralement une masse moléculaire moyenne comprise entre 500 et 1 000 000, de préférence entre 2000 et 100 000, et de manière plus préférée entre 2500 et 50 000.

La quantité préférée de polymère (B) dans la composition adhésive selon  
5 l'invention est comprise entre 3 et 50 parties (pour 100 parties de (A)).

A titre optionnel, la composition comprend une charge minérale telle que celles généralement utilisées dans les adhésifs réactifs sans solvant et réticulant à l'humidité. Cette charge est constituée de particules. A titre d'exemple de telles charges on peut citer la silice pyrogénée, l'oxyde de titane ou les carbonates modifiés. La  
10 quantité de charge minérale ajoutée est principalement fonction de l'application finale. Par exemple pour un adhésif classique, elle est généralement comprise entre 0 et 10 parties. Pour un adhésif de type mastic, elle peut être comprise entre 50 et 200 parties.

En outre, on peut ajouter à la composition de l'invention les additifs utilisés de manière habituelle dans ce type de compositions adhésives tels que les catalyseurs  
15 de réticulation, les agents plastifiants, les promoteurs d'adhérence ou les stabilisants etc. La quantité d'additifs, hors charges minérales, ajoutés est généralement de quelques parties, par exemple de 1 à 5 parties pour chaque additif.

Les exemples suivants qui illustrent l'invention sont donnés à titre non  
20 limitatif.

Dans ces exemples, les caractéristiques de mise en œuvre des compositions adhésives et les performances finales du joint de collage sont évaluées en mettant en œuvre une série de tests.

Les performances finales d'adhésion (ou du joint de collage) sont déterminées  
25 par des tests de Cisaillement et de Pelage sur différents substrats. Ces tests sont décrits ci-dessous :

- Le Test de cisaillement est conduit selon la norme NF EN 1465 (T 76-107 ) (février 1995 ). La force de rupture est exprimée en daN/cm<sup>2</sup>.

- Le Test de pelage est conduit selon la norme NF EN 28510-2 (sept 1993 ).  
30 La force de rupture est exprimée en daN/cm<sup>2</sup>.

L'aspect du joint de collage est également indiqué ci-après sous le terme : "aspect du film".

Les caractéristiques de mise en œuvre sont déterminées par des tests mesurant le tack (à savoir le test de l' « Effet Ventouse »), le fluage ainsi que le temps ouvert maximum.

5                    Test de l'Effet Ventouse

On utilise un petit carreau plat en faïence de dimensions en cm 10,5 x 10,5 x 0,7, comportant une attache métallique fixée sur la face poreuse du carreau, l'ensemble correspondant à un poids de 350 g. On utilise également un grand carreau plat en faïence de dimensions en cm 20 x 15 x 0,5.

10                  On dépose sur la face lisse du petit carreau un cordon de colle de diamètre 0,5 cm disposé parallèlement à 3 cm du bord et un second, également disposé parallèlement à 7 cm de ce même bord. Le petit carreau ainsi encollé est immédiatement appliqué sur le grand carreau, les faces lisses étant l'une contre l'autre. L'ensemble est posé sur le plan de travail, le petit carreau étant au-dessus, et est  
15                  maintenu durant 30 secondes au moyen d'un poids de 2 kg.

L'ensemble est alors soumis à une rotation de 180° et est disposé horizontalement sur un support en contact avec le seul grand carreau, le petit carreau étant ainsi à une hauteur d'environ 20 cm au-dessus du plan de travail, maintenu au grand carreau par les seuls joints de collage.

20                  Toutes les 2 minutes, on ajoute un poids de 200 g à l'attache métallique du petit carreau.

L'effet ventouse représente le maintien immédiat du substrat sous l'effet de la cohésion initiale. Il est évalué par le poids qu'il faut ajouter pour observer la chute du  
25                  petit carreau, après décollement de ce dernier.

Le résultat est quantifié par une note allant de 1 (mauvais résultat) à 10 (bon résultat).

Test de fluage

30                  On détermine le glissement de la colle sur une paroi, lisse en verre, disposée soit verticalement soit sous un angle prédéterminé.

On utilise pour cela une grande plaque de verre (40x40 cm) et de petites plaques de verre de 10 g (7,5x7,5x0,1 cm). On recouvre la petite plaque d'un mince film (<0,5 mm) de colle, puis on colle la petite plaque sur la grande plaque disposée à

l'horizontale, et l'on applique un poids de 500 g pendant 30 secondes. Ensuite on positionne la grande plaque sous un angle prédéterminé, par exemple 50°, et on contrôle le fluage et le cas échéant son ampleur ce qui permet de coter de 1 à 10 la performance de la colle (correspondant respectivement à un fluage maximal et un fluage minimal).

#### Mesure du temps ouvert maximum

On applique simultanément sur 6 plaquettes de verre la colle à l'aide d'une spatule (dépôt d'environ 100 g/m<sup>2</sup>). Les plaques encollées sont alors appliquées l'une après l'autre sur un support en verre, par intervalle de 5 minutes. L'adhésion des plaquettes sur le support en verre est évaluée manuellement 24 heures après séchage. Le temps ouvert maximum est l'intervalle de temps au-delà duquel il n'y a plus développement d'adhésion.

15	note 10	temps ouvert maximum	> à 30 minutes
	note 5	temps ouvert maximum	de 15 minutes
	note 1	temps ouvert maximum	de l'ordre de 5 minutes

#### Test de miscibilité des mélanges

Mettre 100 g de chaque mélange effectué dans un bocal en verre fermé de 150 ml. Laisser reposer 24 heures et noter l'aspect à température de 20°C. Mettre au réfrigérateur pendant une semaine à 5°C. Laisser le bocal pendant 24 heures à 20°C et noter l'aspect. On juge la miscibilité des mélanges par l'apparition de deux phases liquide/ liquide ou liquide/solide caractérisée par une décantation ou une démixtion.

#### Test de stabilité des mélanges

Mettre 100 g de chaque formule à tester dans un bocal en verre fermé de 150 ml. Mettre à l'étuve 90°C pendant un mois. Sortir les bocaux et les stabiliser 24 heures à 20°C. La stabilité du mélange est notée 1 en cas de séparation de phase, 5 en cas de légère séparation de phase après un mois et 10 en cas de stabilité après un mois.



### EXEMPLES

Seize compositions adhésives ont été préparées par mélange dans un mélangeur planétaire à partir de divers composants qui peuvent être classés en trois catégories : :

- 5                   - polymères réactifs comportant des fonctions réticulables à l'humidité (polymères (A)),
- polymères non réactifs (polymères (B)), et
- charge minérale et/ou additifs.

10 Ces compositions ont été préparées dans les conditions suivantes : mélange du polymère réactif avec le polymère non réactif et la charge minérale dans un mélangeur de type planétaire. Ce mélange est ensuite chauffé à 95 °C et conservé sous vide, à 10 mm de Hg, pendant 2 heures. Après refroidissement à 20 °C, sont ajoutés un composé de type methoxysiloxane (promoteur d'adhérence) et un catalyseur.

15 Pour la première catégorie – les polymères réactifs - ont été utilisés les polymères suivants :

- un mélange de polyéthers silanisés et de polyacrylates silanisés : MAX 602 produit de la Société Kaneka ,
- un polyéther silanisé : SAX 350, SAX 720 produit de la Société Kaneka,
- 20                   - polyuréthane silanisé : ST 55 produit de la société HANSE Chemie ,
- polyuréthane silanisé BOSTIK FINDLEY : polyuréthane sur base d'un polyether de Mw 4.000 ; silanisé .

25 Pour la deuxième catégorie - polymères non réactifs - ont été utilisés les polymères suivants :

- polyester polycaprolactone : CAPA 6400 de la société SOLVAY , cristallin de masse moléculaire Mn : 37.000,
- polyester cristallin : DYNACOLL 7381 de la société Degussa ; Mw 3.500 ,
- 30                   - polyuréthane à base polycarbonate : IROSTIC 7547, de la société SORAC, Mw non donnée par le fournisseur
- polyéthylènediimine amorphe : LUPASOL P, de la société BASF ; Mw 750.000,

10

- résine époxy cristalline : EPIKOTE 1001, de la société Shell ;  
Mw 700-1100,

Pour la troisième catégorie, on a utilisé :

- 5                   - un diluant réactif : RD 359 de la société KANEKA, mélange de  
polyéthers silanisés et de polyéthers modifiés,
- une charge minérale de type silice : Aerosil 200,
- un gamma 2 aminoethyl aminopropyl trimethoxysilane :  
Dynasilane 1146 de la société Degussa,
- 10                  - un catalyseur : dibutyl bis (pentane 2'dionato-O,O)Sn : U220  
Neostann de la société Nitto Kasei co ltd.

La teneur précise des composants présents dans chacune de ces compositions est donnée dans le tableau 1 où les quantités sont exprimées en parties poids.

15                  Les caractéristiques de miscibilité et de stabilité de la solution appréciée à la  
fois en termes d'homogénéité et de couleur, de ces compositions sont données dans le  
tableau 2 qui comporte également les caractéristiques de mise en oeuvre de ces  
compositions à savoir le tack initial : effet Ventouse et fluage, le temps ouvert  
maximum et l'aspect final du film d'adhésif.

20                  Le tableau 3 donne les performances des compositions en matière de force  
d'adhésion finale appréciée par les tests de cisaillement et de pelage.



Tableau 2 CARACTERISTIQUES DE MISE EN OEUVRE

EXEMPLES										
EXEMPLES COMPARATIFS		1	2	3	4	5	6	7	8	9
PERFORMANCES										
MISE EN SOLUTION		Très facile	Très facile	Très facile	facile	Très facile	facile	facile fluide	Dissolution impossible	facile
	STABILITE SOLUTION (après un mois)	Homogène 10 jaunâtre translucide	Homogène 10 incolore translucide	Homogène 10 incolore translucide	Homogène 10 jaunâtre translucide	Homogène 10 incolore translucide	Homogène 10 jaunâtre translucide	Homogène 5 jaunâtre translucide	2 phases 1 x	Début sép. de phase 10 jaunâtre opaque jaunâtre opaque
	COULEUR EN POT (après un mois)	Transparent	Transparent	Transparent	Transparent	Transparent	Transparent	Transparent	x	jaunâtre opaque jaunâtre opaque
ASPECT DU FILM										
EFFET VENTOUSE	note de 1 à 10	4	5	3	3	9	8	6	1	6
	TEST FLUAGE note de 1 à 10	4	5	4	4	10	8	6	1	7
	TEMPS OUVERT MAXIMUM note de 1 à 10	7	6	5	5	9	8	7	1	8

EXEMPLES										
EXEMPLES COMPARATIFS		10	11	12	13	14	15	16		
PERFORMANCES										
MISE EN SOLUTION	STABILITE SOLUTION (après un mois)	facile	facile	facile	bon	bon	facile	Très facile		
	NOTE STABILITE SOLUTION	Sép. de phase* 5	Homogène 10	Homogène 10	bon 10	bon 10	Homogène 10 jaunâtre translucide	Faible sép. de phase 5		
	COULEUR EN POT (après un mois)	blanc	jaune opaque	blanc translucide	jaune clair	jaune clair	jaune clair	jaunâtre translucide		
ASPECT DU FILM		blanc opaque	jaune opaque	blanc translucide	Transparent	Transparent	Transparent	Transparent		
EFFET VENTOUSE	note de 1 à 10	5	8	8	5	5	5	9		
	TEST FLUAGE note de 1 à 10	9	9	8	5	5	5	9		
	TEMPS OUVERT MAXIMUM note de 1 à 10	5	7	8	1	5	6	5		

\* Séparation de phase très faible

Tableau 3 MESURE DE FORCES D'ADHESION

EXEMPLES									
EXEMPLES COMPARATIFS		1	2	3	5	6	7	9	
PERFORMANCES									
matériau/matériau		Cisaillements (daN/cm <sup>2</sup> )							
PVC/PVC à 24 heures		2,7	5,4	x	x	18,4	6,6	6,2	
PVC/PVC à 7 jours		6,2	6,6	8,5	27	23	13,9	x	
PMMA/PMMA à 2 heures		x	x	x	6	x	x	x	
PMMA/PMMA à 24 heures		1	3,2	x	x	9,1	9	x	
PMMA/PMMA à 7 jours		1,5	3,9	5	10,2	15,5	7,8	7,4	
		Pelage (daN/cm <sup>2</sup> )							
PVC souple		5,6	8,8						
PVC souple		8,1	4,3						

EXEMPLES									
EXEMPLES COMPARATIFS		10	11	12	13	14	15	16	
PERFORMANCES									
matériau/matériau		Cisaillements (daN/cm <sup>2</sup> )							
PVC/PVC à 24 heures		x	x	x	16,6	7,7	4,7	9,4	
PVC/PVC à 7 jours		5,5	14,2	19,1	21	19,6	16,5	5,2	
PMMA/PMMA à 2 heures		x	x	x	8,5	x	x	4,8	
PMMA/PMMA à 24 heures		6,6	x	x	x	7,9	7,2	4,8	
PMMA/PMMA à 7 jours		8,9	13,7	16	10,5	5,2	5,6	x	
		Pelage (daN/cm <sup>2</sup> )							
PVC souple					1,6	5,6	8,8	x	
PVC souple					x	8,1	4,3	x	

**REVENDEICATIONS****1. Composition adhésive obtenue par mélange de :**

- 5                   - 100 parties en poids d'au moins un polymère organique (A) comportant des fonctions terminales silanes réactives réticulables à l'humidité, et
- 1 à 70 parties en poids d'au moins un polymère organique (B) exempt de fonctions silanes réactives, qui est miscible à température ambiante avec le polymère (A), et choisi parmi les polyesters, les polyethers, les
- 10                   polyurethanes, les polyacrylates, les polyéthylènediimines, les polycarbonates, les polyurées ou les polyamides.

2. Composition adhésive selon la revendication 1, caractérisée en ce que le

15 polymère organique (A) est choisi parmi les chaînes polymériques suivantes :

- (1) les homopolymères et copolymères obtenus à partir d'au moins un monomère de type alkyl (méth)acrylate comprenant un radical alkyle ayant un nombre d'atomes de carbone compris entre 1 et 15, de préférence entre 1 et 10 ;
- (2) les polyoxyalkylènes de masses moléculaires comprises entre 500 et 30
- 20 000, de préférence entre 3000 et 15 000 ;
- (3) les polyuréthanes obtenus par condensation d'un polyol, de préférence de type polyether et/ou polyester, avec des polyisocyanates.

3. Composition adhésive selon la revendication 2, caractérisée en ce que les

25 copolymères (1) sont obtenus à partir d'autres monomères, comme les dérivés styréniques, les éthers vinyliques, les acides (méth)cryliques, pouvant être utilisés jusqu'à des teneurs de 50% en poids par rapport à l'ensemble des monomères.

4. Composition adhésive selon la revendication 2, caractérisée en ce que les

30 les polyoxyalkylènes (2) sont des polyoxyéthylènes ou des polyoxypropylènes.

5. Composition adhésive selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que le polymère organique (A) comporte au moins un groupe silicié hydrolysable.

15

6. Composition adhésive selon la revendication 5, caractérisée en ce que le groupe silicié hydrolysable est un groupe silyle de formule :



dans laquelle :

- 5
- a est un entier de 0 à 2,
  - R est un radical monovalent d'hydrocarbure et
  - X est un radical hydrolysable.

7. Composition adhésive selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisée en  
10 ce que le polymère organique (B) est choisi parmi les polyesters, les polyuréthanes, et les polyéthylènediimines.

8. Composition adhésive selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que le polymère (B) est au moins partiellement cristallin.

15

9. Composition adhésive selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisée en ce que le polymère (B) a une masse moléculaire moyenne comprise entre 500 et 1 000 000, de préférence entre 2000 et 100 000, et de manière plus préférée entre 2500 et 50 000.

20

10. Composition adhésive selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisée en ce que la quantité de polymère (B) est comprise entre 3 et 50 parties pour 100 parties de (A).

25

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR2004/003097

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 IPC 7 C08L101/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 IPC 7 C08L C09J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 732 348 A (SUNSTAR ENGINEERING INC) 18 September 1996 (1996-09-18) cited in the application claims examples 1,4	1-6, 10
A	WO 02/072724 A (KAWANO KIYOZO ; KISHI NOBUO (JP); UMESAKI SHUJI (JP); KONISHI CO LTD ( ) 19 September 2002 (2002-09-19) & US 2004/092640 A1 (MAKINO MASAHIKO ET AL) 13 May 2004 (2004-05-13) claims	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

**\* Special categories of cited documents :**

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 June 2005

Date of mailing of the international search report

09/06/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Oudot, R



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR2004/003097

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0732348	A	18-09-1996	JP 3037579 B2	24-04-2000
			JP 8253681 A	01-10-1996
			DE 69609647 D1	14-09-2000
			DE 69609647 T2	07-12-2000
			EP 0732348 A1	18-09-1996
			US 5767197 A	16-06-1998
<hr/>				
WO 02072724	A	19-09-2002	JP 2002265922 A	18-09-2002
			CN 1496394 A	12-05-2004
			EP 1380625 A1	14-01-2004
			WO 02072724 A1	19-09-2002
			US 2004092640 A1	13-05-2004
<hr/>				
US 2004092640	A1	13-05-2004	JP 2002265922 A	18-09-2002
			CN 1496394 A	12-05-2004
			EP 1380625 A1	14-01-2004
			WO 02072724 A1	19-09-2002
<hr/>				

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR2004/003097

## A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 C08L101/10

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C08L C09J

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 732 348 A (SUNSTAR ENGINEERING INC) 18 septembre 1996 (1996-09-18) cité dans la demande revendications exemples 1,4	1-6, 10
A	WO 02/072724 A (KAWANO KIYOZO ; KISHI NOBUO (JP); UMESAKI SHUJI (JP); KONISHI CO LTD ( ) 19 septembre 2002 (2002-09-19) & US 2004/092640 A1 (MAKINO MASAHIKO ET AL) 13 mai 2004 (2004-05-13) revendications	1-10

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

### \* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*G\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

3 juin 2005

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

09/06/2005

Norm et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Oudot, R

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR2004/003097

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0732348	A	18-09-1996	JP 3037579 B2	24-04-2000
			JP 8253681 A	01-10-1996
			DE 69609647 D1	14-09-2000
			DE 69609647 T2	07-12-2000
			EP 0732348 A1	18-09-1996
			US 5767197 A	16-06-1998
WO 02072724	A	19-09-2002	JP 2002265922 A	18-09-2002
			CN 1496394 A	12-05-2004
			EP 1380625 A1	14-01-2004
			WO 02072724 A1	19-09-2002
			US 2004092640 A1	13-05-2004
US 2004092640	A1	13-05-2004	JP 2002265922 A	18-09-2002
			CN 1496394 A	12-05-2004
			EP 1380625 A1	14-01-2004
			WO 02072724 A1	19-09-2002